

ラジカルポリマーのSOMO設計と全有機二次電池の創製

SOMO Design of Radical Polymers for Development of Fully Organic Rechargeable Batteries

西出 宏之 (NISHIDE HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授



研究の概要

有機ラジカルポリマーを電極活物質として、「有機ラジカル電池」のプロトタイプを試作、軽量かつ成型性に優れる有機材料の特徴に基づく高いエネルギー密度と、ラジカル種の高速電子移動に由来するパワー密度をあわせもつ、類例のない電池特性を予備的に実現している。本研究は、有機ラジカル種の電子移動とそれにもなうイオン輸送特性の解明に基づく革新的有機電極材料の創出と、SOMO（半占有分子軌道）経由の有機電子移動に関する基礎化学開拓を目的とする。有機ラジカル種の基礎化学に立脚した合理的分子設計により、エネルギー密度と出力パワーを向上させ、安全・環境適合の次世代二次電池として提示する。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子、高分子物性

1. 研究開始当初の背景

有機材料を用いた電極活物質は、導電性高分子や有機ジスルフィド化合物などの既報がある。しかし各々エネルギー容量が小さい、酸化還元が遅くレート特性に劣るなど問題があり、高速・大容量化のための全く新しい設計コンセプトが待望されていた。

ラジカルポリマーの酸化還元特性は従来の有機電極活物質と異なり、定量的な電子授受、化学結合の生成・切断をとみなわない速い1電子の移動、画期的な安定性、無臭・焼却可など諸点で非常に優れている。従来電池にはない高レート特性も有している。化学的に安定な有機ラジカル分子を酸化還元活性種として捉えると、有機電気化学の新しい局面が拓くと同時に電極活物質の拡張につながると着想し、本計画を立案した。

2. 研究の目的

(1) 安定ラジカル種の有機電気化学の確立、(2) SOMO制御によるラジカルポリマーの設計、(3) ラジカルポリマーの精密合成、(4) 新規n型ポリマーの開拓、(5) 電荷輸送特性の解明と制御 を目的とした。

3. 研究の方法

単一研究室にて密に連携・集約した機動力高い体制で推進している。学内支援組織によるリアルタイムのキャラクタリゼーションと、実デバイス作製に向けた協力者からのフィードバックにより効率的に進捗している。

4. これまでの成果

(1) 安定ラジカル種の有機電極反応

閉殻構造を有する有機分子の電極反応は、一電子酸化還元により不安定な開殻電子配置（ラジカル種）を経由するため、電気化学的に不可逆な応答が観測されることが多い。化学的に安定なラジカル種を対象とすれば、SOMO 経由で可逆的な電極反応が幅広く観測されるとの着想を、ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、フェノキシルなど多くの安定ラジカル種を用いた具体例の拡張により、一般性高い知見として導出した。

(2) ラジカルポリマーの主鎖骨格

安定ラジカル種を置換したメタクリレート、アクリルアミド、スチレン、エポキシド、ノルボルネンなどをラジカル種の失活なく重合させるため、開始剤との組み合わせを明らかにし、不対電子を高い密度で含むモノマーの重合化学を開拓した。例えば、オキシラニル基が直結した5員環ニトロキシドはZnEt₂-H₂O系開始剤により副反応なく配位アニオン重合して高分子量体を与え、酸化還元容量の最高値更新となる高容量ポリマーを与えた。

ラジカルポリマーを集電体に被覆固定した高分子層が可逆的な応答を示し、10⁴回以上の繰返し酸化還元を行っても容量低下がないこと、電荷補償イオンの物質移動が電気容量に相応した量で履歴なく可逆的に観測さ

れることを実証し、高密度レドックスポリマーの理想形に近い振舞いを明らかにした。

(3) SOMOレベルと軌道分布のマッピング

酸化還元電位とレドックス容量から、p型(中性 \rightarrow カチオンの酸化還元)およびn型(中性 \rightarrow アニオン)ラジカル双方の分布を把握するとともに、p型の電位が0.8 V付近に密集していること、n型として動作するラジカル種の種類が比較的少ないことなど、全有機二次電池を構成する上での知見を集積した。

(4) 非共役系での湿式導電現象

ラジカルレドックス席を高密度で含有するポリマーが、優れた電荷輸送特性を有することを見出した。例えば、有機安定ラジカルである2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド (TEMPO) を置換したポリノルボルネン は、TEMPO 部位がそれ自身の溶解度を超えて濃縮されたゲルを形成し、可逆的・高密度な電荷貯蔵に付随して高速・長距離電荷輸送が可能であった。電極反応の速度定数が極めて大きい ($k_0 = 10^{-1}$ cm/s 桁) ため、外圏機構による自己電子交換速度定数も大きく ($k_{ex} = 10^8$ M⁻¹s⁻¹ 桁)、濃度勾配を駆動力とする電荷輸送が高速かつ長距離に亘って連続生起することを実証した。このような分子設計により、化学反応の繰返しによる電荷輸送をマクロな導電現象 (電流 flux) として引き出せることを確立した。

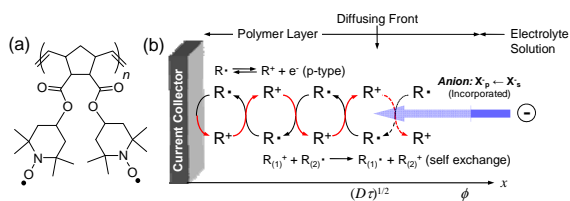


図 1. (a) 厚み制御自在で均質な電極活性層を形成するラジカルポリマーの例. (b) 化学反応に基づく湿式導電ポリマー層の原理

(5) ラジカル電池の高性能化

ラジカルポリマーは集電体上への湿式成膜により電極活物質として使用した。一連の試作コイン型電池で、仕込みラジカル量に合致した充放電容量が観測され、ラジカル関与の電極反応の定量性を実デバイスでも発揮できた。電極反応が極めて速いこと、非晶質ラジカルポリマーの膨潤性に基づいて電荷補償イオンの物質移動が容易で電荷拡散が効率高く行われることにより、電流密度 100 C でも放電容量は 1 C 時の 90%以上、全容量を数秒で放電しても容量・電位がほぼ維持されるなど、画期的な充放電特性を実証した。

(6) 多様な電荷貯蔵形式の実証

n型ポリマーをLi負極と組合せた場合、充放電時に電解質のアニオン移動を伴わずLi⁺イオンのみが極間を移動する、いわゆるロッキングチェア型電池として動作し、電解

質削減と電池全体でのエネルギー密度向上の方策を明確にした。p、n型ポリマーを組み合わせた全有機二次電池では、両者の酸化還元電位差に対応する電圧で数百サイクル以上にわたり容量低下なく発電することを実証した。特筆すべき知見として、僅か 0.5 秒 (720 C) でも全電池容量を取りきることが可能で、例えばガルビノキシル (薄黄) の充電時の着色 (紺青) を残存容量のインジケータとして利用できるなど、薄型、(半)透明、フレキシブルな全有機二次電池ならではの新しい可能性が見出された。

5. 今後の計画

(1) ラジカルポリマーの精密合成、(2) 新規 n型ポリマーの開拓、(3) 電子・イオン促進輸送系の構築、(4) 「次世代二次電池」に向けた有機電極ファブリケーション。

6. これまでの発表論文

- 1) T. Ibe, R. B. Frings, A. Lachowicz, S. Kyo, H. Nishide, "Nitroxide Polymer Networks Formed by Michael Addition: on Site-cured Electrode-active Organic Coating", *Chem. Commun.*, in press (2010).
- 2) K. Oyaizu, H. Nishide, "Radical Polymers for Organic Electronic Devices: A Radical Departure from Conjugated Polymers?", *Adv. Mater.*, **21**, 2339-2344 (2009).
- 3) T. Suga, H. Ohshiro, S. Sugita, K. Oyaizu, H. Nishide, "Emerging N-type Redox-active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-based Rechargeable Battery", *Adv. Mater.*, **21**, 1627-1630 (2009).
- 4) K. Koshika, N. Sano, K. Oyaizu, H. Nishide, "An Ultrafast Chargeable Polymer Electrode Based on the Combination of Nitroxide Radical and Aqueous Electrolyte", *Chem. Commun.*, **7**, 836-838 (2009).
- 5) H. Nishide, K. Oyaizu, "Toward Flexible Batteries", *Science*, **319**, 737-738 (2008).
- 6) K. Oyaizu, Y. Ando, H. Konishi, H. Nishide, "Nernstian Adsorbate-like Bulk Layer of Organic Radical Polymers for High-density Charge Storage Purposes", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14459-14461 (2008).
- 7) K. Oyaizu, T. Suga, K. Yoshimura, H. Nishide, "Synthesis and Characterization of Radical-bearing Polyethers as an Electrode-active Material for Organic Secondary Batteries", *Macromolecules*, **41**, 6646-6652 (2008).
- 8) Y. Yonekuta, K. Susuki, K. Oyaizu, K. Honda, H. Nishide, "Battery-inspired, Nonvolatile, and Rewritable Memory Architecture: a Radical Polymer-based Organic Device", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14128-14129 (2007).

ホームページ等

www.appchem.waseda.ac.jp/~polymer